



TITLE:

金属の腐蝕

AUTHOR(S):

渡邊, 俊雄

CITATION:

渡邊, 俊雄. 金属の腐蝕. 化学研究所講演集 1929, 1: 29-37

ISSUE DATE:

1929-01

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73504>

RIGHT:

金 属 の 腐 蝕

所員 工學博士 渡 邊 俊 雄

(通 俗 講 演)

(一) 概 説

我々が用ふる金属中最も多く使はれるものは鐵であるが、其鐵が甚だ腐蝕され易い。此鐵の腐蝕については無論早くから世人に認識されていたが、これについて深く研究をする様になつたのは僅々最近15年以來の事である。此鐵の腐蝕の研究につれ、他の金属や合金等の腐蝕に關する研究も又盛になつてきた。併し茲には主として鐵について述べることとする。

何故に鐵の腐蝕について、かく急に研究が始まつたか云ふに、一つは世人の頭が合理的になつてきたためである。即ち腐蝕されたものを新たのものに取替へるよりも先づ第一に腐蝕せぬ様に工夫をした方が、材料の節約ともなり、又手間の輕減ともなる事を痛感したのである。次には製鐵の原料のよいものが段々少くなりつゝあることである。運搬の便利もよく、且つ品質のよい大鐵鑛床は漸次掘り盡されると共に、殊に其鐵を作るに必要な良好な石炭が乏しくなりつゝあるのである。鋼一噸を作るには石炭の四乃至五噸を要するので、鐵鑛よりも其石炭の方が早く缺乏する恐れがある。又一方には諸種の工業が進歩して、従前よりも、より高き温度、より種々なる腐蝕的の瓦斯や液體に堪へる材料を要求する様になつたので、其結果として防錆に關する方法が又大に進歩してきた。

鐵以外のものではコンデンサーチューブの腐蝕が最も喧しく世間で討議研究されてゐる。

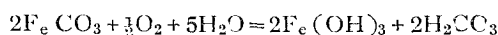
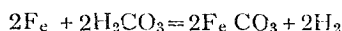
(二) 金属腐蝕に關する原理

W. Austin は既に1788年頃に、Hall は1819年に酸素のない水の中では鐵は錆びない、又 Davy は1824年に空氣を除いた海水は銅を腐らせないことを指摘してゐる。此終りの兩氏は共に炭酸瓦斯が腐蝕に與つて力あるものと考えてゐた様である。誰れで

あるか名前はよく分らぬが、腐蝕の原理として電解説も其頃云ひ始めた人もある。爾來種々の説が出たが、要するに次の數説の内に包括される。

(1) 酸 説

1871年 Crace Calvert が此説を唱へ始めたのであつて、彼れは純鐵(?)が錆びるには、海水に純酸素のみでは不足である、酸の存在が必要であると主張した。酸としては炭酸の様なイオン解離が弱いものでもよければ、又必ずしも遊離してゐるものでもよくてもよい。加水分解によつて、水素イオンを生ずる様なものでもよい。併し炭酸が空氣中にも又水中にも多いから、普通の場合酸としては此炭酸が働いてゐる。今其腐蝕の反應を此酸説により示すに次の様になる。

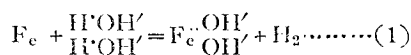


即ち一番始めに少量の炭酸瓦斯があるを、循環して鐵がある限り、此反應は續くのである。併し實驗の結果腐蝕には酸が必ずしも必要でなく、又酸説で説明してゐる反應は電解現象の一として十分に説明する事が出来る。

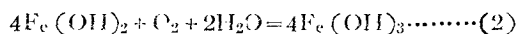
(2) 電 解 説

此説を體を整へて世に出したのは W. R. Whitney⁽¹⁾ 及 A. S. Cushman⁽²⁾ を嚆矢とする。今日では此電解説が確實に一般に認められてゐるを云ふて差支へがない。單純の化學反應を云ふ説に對し W. D. Bancroft は長論文を草して反駁した。其要領は Trans. of Amer. Electroch. Soc. 46(1924)313 等にも紹介してある。

此電解説によるに次の様な反應が連續的に起るのである。



かくして出來た水酸化第一鐵が酸化して水酸化第二鐵となる。



錆の成分は全然水酸化第二鐵よりなることもあれば、又それと水酸化第一鐵との混合物であることもある。鐵の中の不純物や空中又は水中の炭酸を含んでゐる事もある。

1) J. Amer. Chem. Soc. 25(1903)394.

2) Proc. Amer. Soc. Test. Mat. 7(1907)211.

鍍の出来た状況により第一鐵第二鐵の量の割合が大に違ふ。

(1) の反應式で見る様に、鐵の腐蝕には水の存在が必要であつて、且つ水素を發生する。此反應が右に早く進むためには水素が其反應區域から除かれる事が必要であるが、水素は瓦斯として逃げ、又水中及空中の酸素と化合して水となりて消失する。此酸素がかく復極劑 (Depolarizer) として働くこと云ふことが鍍の出来る進行を早むるに甚だ有力である。

此(1)の反應ではE.とHの間に \oplus の入れ代はりが行われてゐる。反應に要する水は空氣、土壤等の内に含まれ、又水自身が雨、雪、河水、海水等として金屬に接する機会が多い。又此電解をなすに要する電壓は此腐蝕のときには何時も存在してゐる。鐵が一度酸化すると其生成物は新鮮なる鐵に對して陰電極となり、新鮮の鐵は陽電極となるので、鐵の腐蝕は益々進む。且つ水酸化鐵は粗糲で水分を吸収し易い上に電氣をよく導く。二つの鐵片をとも水中に並立せしめて、一方の鐵片に空氣泡を通ずると、其方が他に對し陰電極となる。併し金屬によつては又鐵でも他の状況により腐蝕生成物が陽電極となる事もある。かゝる場合や、又腐蝕生成物が電流の不良導體である様なときには腐蝕は進まぬ。却て其被覆物のために保護されることとなる。アルミニウムが鐵よりもより陽性の金屬でありながら、却つて其空氣中に於ける腐蝕の速さが鐵より遅いのは其爲めである。

又電解を起す電壓は金屬又は合金の不純分のため、或は組織中に二つ以上の相があるため、又物理的組織の不均一のため、或は例令單一なる金屬でも之に接する電解液の成分(溶解酸素の多少等の事も含む)が違つて居れば電壓差は各部分の間に起る。又異種の金屬或は物理的性質を異にしてゐる同種の金屬が互に接觸すれば、多くの場合何れかが腐蝕せらるゝ。

若し(1)の反應に於て水の代りに酸があつたら、 H^+ が多いために腐蝕も早くなる。此場合は電解液の H^+ の濃度即 P_{H^+} に腐蝕の早さが關係する。

水の中には H^+ と OH^- があつて、其二つのイオンの數の積は恒數である。即ち室温にて 10^{-14} である。若し H^+ の濃度が 10^{-7} あれば、 OH^- も又 10^{-7} の濃度を有する。 H^+ の濃度が 10^{-7} より大なれば其液は酸性であり、小なれば塩基性である。即ちアルカリ溶液中で

は、 H^+ が少ないため腐蝕の度が酸に於けるよりもより少ない。併し若し酸素の供給が豊富で、(1)式によつて出来た H_2 を速かに水に酸化するときには、アルカリ溶液中でも酸化は早く進むことが出来る。酸のときには腐蝕の速さは P_H に支配されることが大であるが、アルカリ溶液又は中性のときには、腐蝕の速さ P_H はあまり大なる関係を持たない。

(3) 膠 質 説

Friend⁽¹⁾は次の事實を認めた。鐵を流水の中へ浸たし、其水の速度を種々にかへて鐵が腐蝕せられる度を測定したが、水の速度が或度以上に早くなれば、却て腐蝕の度が減する。併し水の代りに酸を使ふと腐蝕は其速度に比例する。此等の結果より彼れは腐蝕の原因につき膠質説を唱へ出した。

其説に従へば、鐵は空氣又は酸素の存在の許に水と接觸すれば、膠質狀の水酸化第一鐵となる、これが更に酸化して膠質狀の水酸化第二鐵となる。此第二鐵が鐵に働き其鐵を酸化し、自身は第一鐵に還元する。これが又酸化して第二鐵となり逐次循環的に酸化還元を繰返して行き、此鐵の水酸化物が凝固分離して錆が出来る。故に腐蝕を促進するためには此膠質狀の水酸化物が多く出来る必要がある。上の實驗の様に水流があまりに早ければ此膠質物が洗ひ去られるので、腐蝕が遅緩になるのである。

此説明は一應尤もの様であるが、同じ實驗を Speller が繰返したけれども、Friend とは反對の結果を得た。又 Friend 自身も後には自説を翻がへし電解説に賛成し、自己の膠質説は從屬的原理に過ぎぬと言明した。

(4) バクテリア説

或有機物が鐵の鹽類を分解して水酸化鐵を沈澱することは、往々鐵管内其他で認められる。それで此有機物が鐵の錆を起すものであると主張した人もある。併し此く鐵鹽を分解する現象はあるが、まだ鐵を溶かす有機物の存在が確められてゐない。又例令有機物はなくても鐵が酸化する事實はある。即此バクテリア説は事實上の説明が舉らぬ。

(5) 過酸化水素説其他⁽²⁾

1) Trans. Am. Electrochem. Soc., 40 (1921) 63-75

2) J. Chem. Soc., 87 (1905) 1547-1574

亜鉛、銅、鉛、錫、蒼鉛、水銀、銀が酸化するときには過酸化水素が発生するが、鐵の場合には発生しない。又水酸化鐵を分解する様な還元剤を加へても、腐蝕の進行を阻み得ぬこと、及中性の過酸化水素の稀釋水溶液は鐵に働かぬ點より考へること、此過酸化水素説は容易に首肯することが出来ぬ。過酸化水素は電解のとき生ずる水素による酸素の還元成生物と考へることが出来る。

其他酸素の直接作用によること云ふ人があるが、これでは腐蝕に伴ふ水素の發生に附する説明がつかねる。

要するに種々の説があるが、一般的には電解説が最もよき説明を與へる。又部分的に良好の説明を與へ得る様な他の主張は大抵又電解説によつても説明する事が出来る。尤も電解説でも猶講究を要する點は澤山残されてゐる。

(三) 腐蝕の原因

以上の如く腐蝕の化學的作用は電解であるが、此作用を起す原因は種々である。即ち。

(1) 空氣の働き 多くの腐蝕は大氣に曝露された結果として起る。主として空氣中の酸素、水分、炭酸瓦斯が金屬に働くのである。其上に地方によつては空氣中に著量の亞硫酸を含むところもある。即ち都會の工業地帶の空氣は石炭の燃焼によつて此亞硫酸を著量に含んでゐる。

(2) 水の働き 水道、蒸氣汽罐、温水暖房等用として金屬管が冷水或は温水を通ずるために澤山使はれてゐる。此等の水のために管の内部が犯されるが、其腐蝕劑は水中の酸素であつて、此酸素は水中に溶けて居る空氣の成分である。又水中の水素イオンの濃度の大小によつて腐蝕の速さに急緩の別を生ずる。其他水中に含まるゝ種々の不純物、水流の速さ、温度等が影響する。

水中は空氣中よりも其酸素の供給に限りがある。又水の水素イオンと金屬の働きで水素が発生し還元をなすので、空氣に曝露されて出来た鏽は殆んど第二水酸化鐵から成立ちてゐるが、水の働きで出来た鏽は約其三分の一は第一水酸化鐵である。

(3) 土壤の働き 水道管、瓦斯管、石油輸送管など地中に埋没せられる金屬管の量は随分多量のものである。其管の外部が土壤のために腐蝕せられる。これは土壤に含

まれてゐる水、詳しく云へば其水の中に溶けてゐる空氣、不純物等のために侵蝕せられる。土壤の物理的構造及化學的成分なきによつて腐蝕の度が違ふ。地質により水及空氣の流動、滲透の速さが違ふ。此土壤によつて腐蝕されたものはよく班蝕(Pitting)されてゐる。

(4) 電流直接の働き 電車線の附近に埋没せられた瓦斯管、水道管は其電車線から散逸してきた電流のために直接電解せられて腐蝕を受ける。必ずしも電車は限らぬ他の電源のためにも起り得る。

(5) 化學的及高熱の働き 種々の化學工場ではそこに使用又は發生する種々の瓦斯や液體のために金属を腐蝕せらるゝ。内燃機關のヴァルブやピストンは又其内燃原料のために侵される。高熱のところに用ゆる材料は其熱と空氣のために損する。此等の腐蝕現象は電解作用を起すものもあるが又簡單なる化學作用又は酸化に基くものも少なくない。種々の腐蝕劑に對し其耐蝕材料も又異なつてゐる。我々が普通に金属の腐蝕なる題下で講究する範圍は水と空氣(理論上土壤及直接電解も又此内に含まれる)による腐蝕に關するものであつて、電解によらざる腐蝕迄は含んでゐない。併し耐酸又は耐熱材料は又多くは空氣及水の働きに對し頑強である。それで假令此化學的作用及高熱に基く腐蝕が電解現象を起さぬものであつても、他の一般の腐蝕と共に此等を論究することは却て便利のこゝとなつて居る。

(6) 金属の成分及組織 人間の體質が病毒感染の度に影響がある様に、同じ金属でも、同じ腐蝕の働きに對し其不純物及組織によつて之に感ずる度が違つてゐる。即電解を起す電壓が違ふ。含銅の鐵は之に乏しきものより大氣によく耐へ又鈍燒して組織均一になつたものは、機械的作業を受けたまゝの内外の組織不同のものより耐久力が強い。併し腐蝕の多少は外界の狀況即ち大氣が乾燥してゐるか、混潤してゐるか、水の水素イオンの数が多いか少ないか、土壤中の不純物の種類多少等に大に關係するので、これに比べるゝ金属内部の狀況はあまり大いなる影響を持つてゐるゝは云はれない。

(四) 防 錆 法

防錆方法は其種類多く殆んど枚舉の暇がない位であるが、之を次の様に大別するこゝが出来ゐる。

1. 材料の吟味

材料の成分及機械的處理

材料の組合せ

2. 水の淨化

酸素の除去

軟水にすること

金屬の表面を不動態 (Passive) となし又は其表面に被覆を與ふる如きものを水中に入れること

3. 材料に被覆をなすこと

非金屬被覆

金屬被覆

4. 電氣化學的防錆

茲には此等につき一々詳説することを止め、眞の概要について御話しを致すこととする。

(1) 材料の吟味

其材料に接する空氣、水、瓦斯の種類及温度、壓力及經濟的見地によつて適當なる材料を選択する必要がある。銑、鋼の内にも其成分及熱處理などによつて腐蝕の度は大に異なる。概括的に云へば珪素及硫黄の含有が高い空氣による腐蝕に對する鐵の抵抗を減じ、0.15% 以上の銅は反對に著しく其抵抗を増し又ニッケル及クロミウムも特に其含有3%に上ると著しく抵抗を増す。

⁽¹⁾ 此銅の影響は既に300年前より論議されてゐた問題であるが、決定的に其効を認めしは今世紀になつてからであつて、しかも最近20年間に最も深く研究せられたのである。

新らしく含銅の鐵板を作つて空中の腐蝕試験をなし、又今日空中の腐蝕に對し特によく耐へてゐる古鐵を分析した結果、含銅の有効なることが確められた。併し水中に於ける試験はまだ不十分である。空氣に對する程効果は大きくないが、多くの場合有効である。又電氣化學的原因による腐蝕に對しては特によく耐へることは云へぬ。北米合

1) Speller, Corrosion (1926) 102—119

金 属 の 腐 蝕

衆國では建築用等のため此含銅の鋼を1923年には約五十萬噸も製作してゐる。

此外腐蝕に堪へる金属又は合金として次の様なものが現在使はれてゐる。同じく腐蝕に云つても其原因に種々あるので其用途に従つて之を選択せねばならぬ。又下に列記するものゝ内でモネルメタルの如きは割に古くから使はれてゐるが、不銹鐵、不銹鋼、デュリオンの如きは近頃になり作り始められたものである。

白 金 属	酸及熱に耐ふ
金 銀	酸化に耐ふ
アルミニウム	或種の有機物處理
珪 素 鐵 Si 12%以上	硝酸、醋酸、硫酸に耐ふ。鹽酸、弗化水素、臭素、熔融アルカリに耐へず
デュリオンの成分の一例	14.25%Si, 0.6C, Mn0.35%, Fe 84.6%
高ニッケル鋼	Ni 25—38%, C 0.3—0.5%, 鑄を生ぜず、瓦斯發動機の弁及蒸氣罐の管等に用ふ。
モネルメタル (Monel metal)	成分例Ni 67%, Cu 27%, 他の金属 5 %, 唧筒のランナー及弁等、鑛山及船舶用の機械、化學及冶金用とし鑄び難し
クロミウム鋼	Cr 9—16%, C 0.7%, 以下、所謂不銹金属にして空中及水中にて鑄び難し、總ての濃度の硝酸に堪ふれども鹽酸、硫酸及亞硫酸に容易に侵される。
クローム、ニッケル鐵	C 0.3%, Ni 30%, Cr 5%, 高温に於ける酸化に耐ふ、醋酸の外耐酸性強からず。
クローム鋼(不銹鋼)	Cr 11—14%, C 0.7—0.3%
同 上(不銹鐵)	Cr 11—14%, C 約 0.1%, 終りの兩者共に醋酸、果汁に耐へ又空氣の腐蝕に耐ふ。

金属材料が受けて居る内部の歪みを鈍燒して組織を均一にすれば防蝕の一助となることは前に述べた通りである。

又塵や濕氣が溜まらない様な構造にすること又異種の金属が不必要に接觸することを避けるのも防蝕に効がある。

(2) 水の淨化 長い水道の鐵管中の水を分析すること其入口の水は出口の水よりも多くの酸素を溶かしてゐる。其ため入口の方が出口よりも多く鐵管が傷む。近來は水より酸素を除く工夫が段々講ぜられてきた、其方法として鐵の上に水を通して、其酸素を鐵にさらしめる様な化學的方法及び加熱減壓によつて酸素を除く二種の方法がある。蒸氣汽鑪、温水暖房等に對して此等の方法が最近歐米にて用ゐられる様になつた。併し中規模以上のものでないこと經濟的には行はれぬ。又西濠洲の水道では實驗上此酸素を脱する事が鐵管保存上効果の大なることを證明した。

水道其他で水の入口にて機械的に空氣泡が水と共に管内に混入して、鐵管の腐蝕を早める例は甚だ多い。豫じめ空氣と水を分離する裝置を附けるがよい。

軟水にすることに就てはあまりに周知のことであるから茲には略する。

蒸氣鑪の給水に中性のクローム酸鹽類を加へて鐵を不動態にすることを紹介した人がある。清鏽剤の多くは主として炭酸曹達又はクローム酸鹽類の如きものを主成分としてゐる。其炭酸曹達も又鐵を不動態に導くに有効である。

又水の中に少量の珪酸曹達等を人工的に加へて鐵管内に被覆を附ける方法もある。

(3) 材料に被覆をなすこと 材料に被覆することは早くから行はれてゐる方法である。金属性被覆としては亜鉛、錫、銅、鉛、ニッケル、アルミニウム、クロミウム、カドミウムなどがあつて、終りの兩者は特に最近の研究題目となつてゐる。非金属性被覆としてはペイント、ワニス、セメント、瀝青等がある。又小さなものに對しては漆、珪瑯、ニスなどが使はれる。

(4) 電氣化學的法 直接電流により金属を陰電極にすれば、其金属は侵されぬ。併し或最小限度の電流密度以上の電流が其陰電極全面に通ずることが必要である。同時にそれ丈の電流密度さへ通ずれば、電源は亜鉛の如きものを鐵に接觸せしめて得た電流でも差支へはない。只かゝる電源は一般に不十分の電流しか流さない。注意すべきは假令其金属が陰電極となつても、必ずしも其れが腐蝕せぬとは云へぬ。ローカル、カーレントが起つて陰電極を腐蝕することは吾人はよく目撃してゐる。(終)

正 誤 表

頁	行	誤	正
序	3	專問	專門
I	5	御臨臨	御來臨
2	4	功義主義	功利主義
8	表 3	iron	iron
9	15	d'elhujor	d'Elhujor
„	17	molebdenum	molybdenum
„	24	csrium	cerium
„	24	Bezeliuss	Berzelius
„	25	Wollastor	Wollaston
„	26	Wollastor	Wollaston
„	27	Wollastor	Davy
„	32	Cemtor's	Curtois
IO	6	terbinm	terbium
„	7	terbinm	erbium
„	8	Uaus	Claus
„	II	Crovkes	Crookes
„	13	Boisboudron	Boisbaudron
„	14	Marignae	Marignac
„	19	praseodimium	praseodimium
„	21	Marignae	Marignac
„	22	Boisbandron	Boisbaudron
„	23	Boisbandron	Boisbaudron
„	26	Reeqleigh	Rayleigh
„	28	Demarcay	Demarçay
II	7	錫に次いで	砒素に次いで
3I	8	土壤等の内に	土壤等の内に
„	18	組織中に	組織中に
„	23	Hが多いために	Hが多いために
33	18	蒸氣瀧	蒸氣罐
36	13	蒸氣罐	蒸氣罐
37	13	蒸氣罐	蒸氣罐
4I	末行	η は重力圏内の	η_2 は重力圏内の
63	圖	第一圖	第一圖
65	本文	餘く右に移して	餘り右に移しては
66	17	につて依つて	に依つて
67	13	註 (1)	(2)
68	I	coco butter	cacao
69			欄外に *互に異性體 を加ふ
70	第二圖	ビクデン	ビリデン
7I	大豆油	Linoleo-dilimolenin	Linoleo-dilinenin
„	蛹油	Triolenin	Triolein
72	鱈肝油	Clupanodono-aracnidono-	Clupanodono-arachidono-
„	鱈油	dromibe	bromide
„	鯨油	Linoleo-dizomarin	Linoleo-dizoomarin
„	„	Trycetolein	Tricetolein
75	14	此	比
93	2	藥品添加加、熱	藥品添加、加熱
99	表題	昇華に依つて	昇華に因つて
IOI	7	攷細	仔細
„	22	計算によれるつて與へら環の	計算によつて與へられる環の
IO5	20	光學誘導體	臭素誘導體
IO7	2	反射廻折格子	反射廻折格子
IO8	IO	ケント酸	ケトン酸